

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 651 019** ⁽¹¹⁾ **C2** ⁽¹³⁾

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК

[C01B 17/90 \(2006.01\)](#)
[B01J 41/04 \(2006.01\)](#)
[B01J 49/00 \(2006.01\)](#)
[C01F 17/00 \(2006.01\)](#)
[C22B 3/38 \(2006.01\)](#)
[C22B 3/42 \(2006.01\)](#)
[B01D 11/04 \(2006.01\)](#)
[C01G 23/053 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: может прекратить свое действие (последнее изменение статуса: 28.01.2019)

(21)(22) Заявка: [2016137413](#), 19.09.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.09.2016Дата регистрации:
18.04.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.09.2016

(43) Дата публикации заявки: 22.03.2018 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 18.04.2018 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2216507 C1, 20.11.2003. RU 2098349 C1, 10.12.1997. SU 1736332 A3, 23.05.1992. SU 514769 A1, 25.05.1976. WO 1995003994 A1, 09.02.1995. EP 368203 A2, 16.05.1990. JP 49023192 A, 01.03.1974. WEIWEI WANG et al., Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA, Separation and Purification Technology, 2013, v. 108, pp. 96-102.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
ФГАОУ ВО "УрФУ им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина"

(72) Автор(ы):

Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Буньков Григорий Михайлович (RU),
Боталов Максим Сергеевич (RU),
Смирнов Алексей Леонидович (RU),
Машковцев Максим Алексеевич (RU),
Смышляев Денис Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической, металлургической, электронной промышленности. Для переработки жидких отходов производства диоксида титана проводят экстракцию скандия из гидролизной серной кислоты (ГСК) на экстрагенте, состоящем из смеси ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Ди2ЭГФК) и трибутилфосфата (ТБФ), с получением насыщенного экстрагента и рафината экстракции. Насыщенный экстрагент промывают раствором серной кислоты и перекиси водорода. Проводят реэкстракцию скандия раствором, состоящим из смеси NaOH и Na₂CO₃, с получением концентрата скандия. Серную кислоту из рафината экстракции скандия сорбируют на низкоосновном поликонденсационном анионите с

получением маточника сорбции серной кислоты и насыщенного низкоосновного поликонденсационного анионита, который направляют на операцию десорбции водой с получением десорбированного низкоосновного поликонденсационного анионита, направляемого повторно на операцию сорбции серной кислоты. Маточник сорбции серной кислоты направляют на сорбцию титана низкоосновным полимеризационным анионитом с получением маточника сорбции титана и насыщенного низкоосновного полимеризационного анионита. Насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит направляют на операцию десорбции раствором серной кислоты и перекиси водорода с получением десорбированного низкоосновного полимеризационного анионита, который повторно направляют на операцию сорбции титана. Маточник сорбции титана утилизируют. Изобретение позволяет повысить комплексность переработки ГСК, степень извлечения и чистоту получаемых продуктов. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл., 2 пр.

Изобретение относится к переработке отходов производства диоксида титана сульфатным способом с получением продуктов используемых в химической, металлургической, электронной промышленности.

Сернокислотный метод производства диоксида титана из ильменита и титановых шлаков имеет ряд существенных недостатков - сложная многостадийная схема и значительное количество отходов - загрязненная примесями гидролизная серная кислота (ГСК).

Гидролизную кислоту после концентрирования нельзя возвращать в производственный цикл из-за присутствующей в ней взвеси гидроксида титана, которая может стать причиной преждевременного гидролиза растворов.

Из методов утилизации ГСК наиболее изученным является метод термического разложения с получением SO_2 и нейтрализации известковым молоком с получением гипса для стройматериалов и попутным извлечением гидроксида титана [Гимаев Р.Н., Кондаков Д.И., Сюняев З.И. и др. Современные методы утилизации сернокислотных отходов нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1973. - 97 с.]. Недостатком данного метода является то, что переработка такого вида отходов (при переработке ильменитовых концентратов на 1 т TiO_2 получается до 5 м³ ГСК), связана с большими дополнительными затратами, которые лишь частично компенсируются стоимостью полученных продуктов. Кроме того, при использовании данного метода безвозвратно теряются некоторые редкоземельные металлы, переходящие в ГСК из ильменита, например скандий.

Наиболее практичным вариантом было бы возвращение ГСК в производственный цикл и, следовательно, сокращение ее общего потребления.

Предложен экстракционный способ [Еденбаев Б.Е., Стряпков А.В., Байков Х.И. Исследование экстракции серной кислоты три-н-октиламином. - Караганда: АН Каз. ССР. - 1974. - 26 с. - Деп. в ВИНТИ. - 1978. - №207-75] извлечения серной кислоты техническим три-н-октиламином из ГСК. В качестве экстрагента использовали растворы технического три-н-октиламина в керосине (1:1) и в трибутилфосфате (ТБФ) (1:1) с добавкой 5 об.% высшего спирта (н-гексилового спирта) или без его добавки. Экстрагент регенерировали отмывкой содовым раствором (60 г/дм³), 1 н. раствором едкого натра и водой. Время контакта фаз во всех случаях составляло 10 мин. Органическая фаза отмывалась от кислоты в одну ступень, разделение фаз было удовлетворительное. Варьируя отношением О:В на стадии реэкстракции, авторы показали возможность получения очищенных растворов H_2SO_4 с концентрацией 56-78 кг/м³.

Недостатком данного метода является большая растворимость органических экстрагентов и растворителей, что будет приводить к загрязнению как рафинатов экстракции, так и очищенной серной кислоты органическими продуктами. Данный метод также не позволяет извлекать достаточно дорогой скандий, присутствующий в ГСК в количестве до 20 мг/дм³, что в двадцать раз превышает концентрацию скандия в растворах от переработки урановых руд - основного промышленного источника получения скандия.

Известен способ получения оксида скандия из сбросного раствора гидролизной кислоты производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом (Фаворская Л.В., Кошулько Л.П., Преснецова В.А. Технология минерального сырья: Сб. статей. Вып. 2. Алма-Ата. Мингео Каз. ССР, 1975, с. 67-73). При реализации способа скандий выделяют с помощью экстракции раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Ди2ЭГФК) 0,4 моль/л в керосине и соотношении фаз

O:B=1:100. Скандий реэкстрагируют твердым фтористым натрием (NaF). Содержание Sc_2O_3 в конечном продукте составило до 61%.

Недостатком данного способа является использование экстрагента Ди2ЭГФК, который, несмотря на то, что имеет большую емкость по Sc, но обладает незначительной селективностью по Sc в присутствии таких элементов как титан, цирконий, торий, РЗЭ, ванадий. В результате получается достаточно грязный оксид скандия. Кроме того, данный Экстрагент, при его использовании в технологии, проявляет склонность к эмульгированию, что затрудняет его эффективное использование; метод не позволяет извлекать титан из ГСК и регенерировать саму ГСК.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является способ получения концентрата скандия при сернокислотной переработке отходов алюминиевого производства (Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHFA // Separation and Purification Technology 108 (2013) 96-102), включающий экстракцию скандия из сернокислого раствора на экстрагенте состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ, с получением насыщенного экстрагента и рафината экстракции, промывку насыщенного экстрагента раствором $\text{H}_2\text{SO}_4=50-200$ г/дм³ и перекиси водорода (H_2O_2)=5-20 г/дм³, реэкстракцию скандия раствором, состоящим из смеси NaOH и Na_2CO_3 , с получением концентрата скандия.

Несмотря на такие эффективные технологические приемы как: использование смеси Ди2ЭГФК и ТБФ для понижения эмульгирования органической фазы, дополнительная очистка от ионов титана за счет введения в промывной сернокислый раствор перекиси водорода, к недостаткам данного способа следует отнести невозможность попутного извлечения титана и очистку ГСК.

В основу изобретения положена задача по созданию эффективного комплексного технологического процесса переработки жидких отходов производства диоксида титана.

При этом техническим результатом заявляемого изобретения является повышение комплексности переработки ГСК, увеличение извлечения и чистоты получаемых продуктов.

Заявляемый технический результат достигается тем, что в способе переработки жидких отходов производства диоксида титана, согласно изобретению, серную кислоту из рафината экстракции скандия сорбируют на низкоосновном поликонденсационном анионите содержащем в своей структуре гидроксильные функциональные группы при объемном соотношении рафинат экстракции скандия : низкоосновный поликонденсационный анионит 1÷3:1, с получением маточника сорбции серной кислоты и насыщенного низкоосновного поликонденсационного анионита, где насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит направляют на операцию десорбции водой при объемном соотношении насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит : вода 1:1÷3 с получением десорбированного низкоосновного поликонденсационного анионита, который, повторно, направляют на операцию сорбции серной кислоты и десорбата, который направляют в основное производство, а маточник сорбции серной кислоты направляют на сорбцию титана низкоосновным полимеризационным анионитом при объемном соотношении низкоосновный полимеризационный анионит : маточник сорбции серной кислоты 1:5÷20 с получением маточника сорбции титана и насыщенного низкоосновного полимеризационного анионита, где насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит направляют на операцию десорбции раствором H_2SO_4 50-200 г/дм³ и перекиси водорода (H_2O_2) 5-20 г/дм³ при объемном соотношении насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит : раствор десорбции 1:1÷3 с получением десорбированного низкоосновного полимеризационного анионита, который, повторно, направляют на операцию сорбции титана и десорбата, который направляют в основное производство, а маточник сорбции титана утилизируют.

Использование низкоосновного поликонденсационного анионита имеет преимущество над жидкими анионообменными экстрагентами, такие как:

- твердая матрица анионитов нерастворима в водных и органических средах, что повышает степень извлечения целевого компонента и позволяет избежать загрязнение водных продуктивных растворов органикой;
- твердая матрица анионита легко промывается. Это позволяет отделять анионит от маточного раствора, что позволяет получать более чистые конечные продукты;

- наличие гидроксильных групп увеличивает сорбцию серной кислоты за счет образования алкилсерной кислоты в фазе анионита.

Использование низкоосновного полимеризационного анионита с первичными и/или вторичными аминогруппами позволяет селективно извлекать титан из маточника сорбции серной кислоты, т.к. титан, на таком типе анионита, сорбируется не за счет анионного обмена, а за счет образования прочного комплексного соединения с первичными и/или вторичными аминогруппами. Это же позволяет отделить титан от примесей и на стадии десорбции, т.к. титан можно десорбировать из такого типа анионита только кислым раствором, содержащим перекись водорода за счет образования пероксокомплексов титана. Кроме того, сорбция титана из слабокислого маточника сорбции серной кислоты повышает сорбционную емкость низкоосновного полимеризационного анионита.

Осуществление заявляемого способа может быть представлено в виде схемы последовательности операций, оформленной как графическое изображение и обозначенное как «Приложение» в материалах заявки.

Согласно «Приложению», для извлечения скандия гидролизная серная кислота (ГСК) приводится в контакт с экстрагентом состоящим из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ с получением насыщенного экстрагента и рафината экстракции скандия. Промывка насыщенного экстрагента осуществляется раствором серной кислоты H_2SO_4 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H_2O_2 5-20 г/дм³. Промытый от примесей экстрагент приводится в контакт с раствором, состоящим из смеси NaOH и Na_2CO_3 , - реэкстракция скандия. Продуктом реэкстракции скандия является концентрат скандия.

Рафинат экстракции скандия направляется на операцию извлечения из него серной кислоты путем ее сорбции на низкоосновном поликонденсационном анионите. Продуктами данной операции являются маточник сорбции серной кислоты и насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит. Насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит направляют на операцию десорбции водой с получением десорбированного низкоосновного поликонденсационного анионита, который, повторно, направляют на операцию сорбции серной кислоты и десорбата.

Маточник сорбции серной кислоты направляют на сорбцию титана низкоосновным полимеризационным анионитом. Продуктами данной операции являются маточника сорбции титана и насыщенный низкоосновный полимеризационного анионит. Насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит направляют на операцию десорбции раствором H_2SO_4 50-200 г/дм³ и перекиси водорода (H_2O_2) 5-20 г/дм³ с получением десорбированного низкоосновного полимеризационного анионита, который, повторно, направляют на операцию сорбции титана и десорбата.

Осуществление заявляемого способа подтверждается фиг. и следующими примерами.

Пример 1.

Гидролизную серную кислоту приводили в контакт с экстрагентом содержащим Ди2ЭГФК:ТБФ 1:3. Насыщенный экстрагент отмывали раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³ и перекиси водорода с концентрацией = 10 г/дм³. Отмытый экстрагент реэкстрагировали щелочным агентом с содержанием NaOH: Na_2CO_3 1:3. Рафинат экстракции скандия пропускали через стеклянную колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную низкоосновным поликонденсационным анионитом, со скоростью 3 объема раствора через объем анионита в час до полного насыщения. Далее через колонку с насыщенным низкоосновным поликонденсационным анионитом пропускали воду, со скоростью 3 объема через объем анионита в час. Полученный десорбат проанализировали на содержание серной кислоты и основных примесей.

Таблица 1

	H_2SO_4	Fe	Ti	Si
Концентрация в рафинате экстракции скандия г/дм ³	200	40	5	1
Концентрация в десорбате г/дм ³	180	1,2	0,1	0,01

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что в результате операции сорбции/десорбции на низкоосновном поликонденсационном анионите происходит очистка серной кислоты от примесей, в среднем, в 40 раз.

Пример 2.

Гидролизную серную кислоту приводили в контакт с экстрагентом, содержащим Ди2ЭГФК:ТБФ 1:3. Насыщенный экстрагент отмывали раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³ и перекиси водорода с концентрацией 10 г/дм³. Отмытый экстрагент реэкстрагировали щелочным агентом с содержанием NaOH:Na₂CO₃ 1:3.

Рафинат экстракции скандия пропускали через стеклянную колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм заполненную низкоосновным поликонденсационным анионитом, со скоростью 3 объема раствора через объем анионита в час. После этого, маточник сорбции кислоты, пропускали через колонку диаметром 10 мм и высотой 30 мм, заполненную низкоосновным полимеризационным анионитом, со скоростью 25 объемов раствора через объем анионита в час. Далее, через колонку с насыщенным низкоосновным полимеризационным анионитом пропускали раствор серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³ и концентрацией перекиси водорода 10 г/дм³. Полученные растворы анализировали на содержание основных компонентов.

Таблица 2

	H ₂ SO ₄	Fe	Ti	Si
Концентрация в маточнике сорбции серной кислоты г/дм ³	20	39	5	1
Концентрация в десорбате г/дм ³	100	0,1	25	1

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что в результате операции сорбции/десорбции на низкоосновном полимеризационном анионите удается получить чистый сернокислый раствор титана, пригодный для использования в основном производстве.

Формула изобретения

1. Способ переработки жидких отходов производства диоксида титана, включающий экстракцию скандия из гидролизной серной кислоты на экстрагенте, состоящем из смеси Ди2ЭГФК и ТБФ, с получением насыщенного экстрагента и рафината экстракции, промывку насыщенного экстрагента раствором серной кислоты H₂SO₄ 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H₂O₂ 5-20 г/дм³, реэкстракцию скандия раствором, состоящим из смеси NaOH и Na₂CO₃, с получением концентрата скандия, отличающийся тем, что серную кислоту из рафината экстракции скандия сорбируют на низкоосновном поликонденсационном анионите при объемном соотношении рафинат экстракции скандия : низкоосновный поликонденсационный анионит (1÷3):1 с получением маточника сорбции серной кислоты и насыщенного низкоосновного поликонденсационного анионита, где насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит направляют на операцию десорбции водой при объемном соотношении насыщенный низкоосновный поликонденсационный анионит : вода 1:(1÷3) с получением десорбированного низкоосновного поликонденсационного анионита, который повторно направляют на операцию сорбции серной кислоты, и десорбата, который направляют в основное производство, а маточник сорбции серной кислоты направляют на сорбцию титана низкоосновным полимеризационным анионитом при объемном соотношении низкоосновный полимеризационный анионит : маточник сорбции серной кислоты 1:(5÷20) с получением маточника сорбции титана и насыщенного низкоосновного полимеризационного анионита, где насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит направляют на операцию десорбции раствором серной кислоты H₂SO₄ 50-200 г/дм³ и перекиси водорода H₂O₂ 5-20 г/дм³ при объемном соотношении насыщенный низкоосновный полимеризационный анионит : раствор десорбции 1:(1÷3) с получением десорбированного низкоосновного полимеризационного анионита, который повторно направляют на операцию сорбции титана, и десорбата, который направляют в основное производство, а маточник сорбции титана утилизируют.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве низкоосновного поликонденсационного анионита используют низкоосновный поликонденсационный анионит, содержащий гидроксильные функциональные группы.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве низкоосновного полимеризационного анионита используют низкоосновный полимеризационный анионит, содержащий первичные и/или вторичные аминогруппы.

